

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-326019

(43)Date of publication of application : 10.12.1993

(51)Int.Cl.

H01M 10/40
H01M 4/02

(21)Application number : 04-127291

(71)Applicant : JAPAN ATOM ENERGY RES INST
YUASA CORP

(22)Date of filing : 20.05.1992

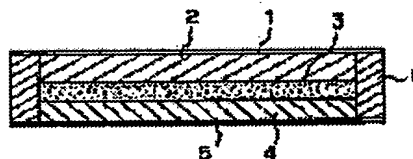
(72)Inventor : SASAKI TAKASHI
MAKUUCHI KEIZO
TAKEDA KAZUNARI
IDO SHUICHI

(54) BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a small-sized and light-weighted battery having high performance and high energy density by forming a complex positive electrode made of an ion conductive high molecular compound and positive electrode active material, a negative electrode, and ion conductive electrolyte made of high molecular material through irradiation by radial rays.

CONSTITUTION: A battery is composed of a complex positive electrode 2, a negative electrode and electrolyte 3. The positive electrode 2 is composed of an ion conductive high molecular compound made of high molecular material in which at least one kind of ionic compound is dissolved, and electrochemical material. The electrolyte 3 is formed of an ion conductive high molecular compound made of high molecular material in which at least an ionic compound is dissolved. These high molecular compounds have polyether structures, and are formed through the irradiation of ionizing radiation. The negative electrode is generally made of alkali metal. The negative electrode is desirably to be a complex negative electrode 4 having the same structure as that of the positive electrode 2, and is further desirably to be formed through the irradiation of the ionizing readial rays.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.06.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 20.04.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-326019

(43) 公開日 平成5年(1993)12月10日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40	A			
4/02	C			

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平4-127291

(22) 出願日 平成4年(1992)5月20日

(71) 出願人 000004097

日本原子力研究所
東京都千代田区内幸町2丁目2番2号

(71) 出願人 000006688

株式会社ユアサコーポレーション
大阪府高槻市城西町6番6号

(72) 発明者 佐々木 隆

群馬県高崎市綿貫町1233番地 日本原子力
研究所高崎研究所内

(72) 発明者 幕内 恵三

群馬県高崎市綿貫町1233番地 日本原子力
研究所高崎研究所内

(74) 代理人 弁理士 湯浅 恭三 (外6名)

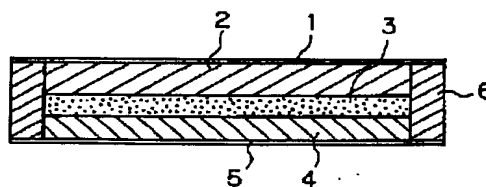
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池

(57) 【要約】

【目的】 高い作業性を有し、更に外部への液漏れの心配がなく、長期信頼性及び安全性の高い電池を提供する。

【構成】 イ) 少なくとも1種のイオン性化合物が溶解している高分子物質から成るイオン伝導性高分子化合物であって、該高分子物質がポリエーテル構造を有し且つ少なくともイオン伝導性を有しているものと、電気化学的活性物質とから成る複合正極 (A) ; ロ) 負極 (B) ; 及び ハ) 少なくとも1種のイオン性化合物が溶解している高分子物質から成るイオン伝導性高分子化合物であって、該高分子物質がポリエーテル構造を有し且つイオン伝導性を有しているものから成る電解質 (C) ; から成る電池であって、複合正極 (A) 及び/又は電解質 (C) を構成する高分子物質が、電離性放射線の照射によって形成されたもの。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下の(A)、(B)及び(C)；

イ) 少なくとも1種のイオン性化合物が溶解している高分子物質から成るイオン伝導性高分子化合物であって、該高分子物質がポリエーテル構造を有し且つ少なくともイオン伝導性を有しているものと、電気化学的活性物質とから成る複合正極(A)；

ロ) 負極(B)；及び

ハ) 少なくとも1種のイオン性化合物が溶解している高分子物質から成るイオン伝導性高分子化合物であって、該高分子物質がポリエーテル構造を有し且つイオン伝導性を有しているものから成る電解質(C)；から成る電池であって、複合正極(A)及び／又は電解質(C)を構成する高分子物質が、電離性放射線の照射によって形成されたものである電池。

【請求項2】 負極(B)が、少なくとも1種のイオン性化合物が溶解している高分子物質から成るイオン伝導性高分子化合物であって、該高分子物質がポリエーテル構造を有し且つ少なくともイオン伝導性を有しているものと、電気化学的活性物質とから成る複合負極(D)である、請求項1に記載の電池。

【請求項3】 複合負極(D)を構成する高分子物質が、電離性放射線の照射によって形成されたものである、請求項2に記載の電池。

【請求項4】 複合正極(A)を構成する高分子物質、複合負極(B)及び電解質(C)を構成する高分子物質が、同一又は異なる種類の、エポキシ基を有する重合性モノマーのエポキシ基がカチオン開環重合したものである、請求項1又は2に記載の電池。

【請求項5】 複合正極(A)を構成する高分子物質、複合負極(B)及び電解質(C)を構成する高分子物質が、同一又は異なる種類の、2個以上のエポキシ基を有する重合性モノマーが重合したものであり、且つネットワーク構造を有する、請求項1又は2に記載の電池。

【請求項6】 複合正極(A)を構成する高分子物質、複合負極(B)及び電解質(C)を構成する高分子物質が、同一又は異なる種類の、1個のエポキシ基を有する重合性モノマーと2個以上のエポキシ基を有する重合性モノマーがそれぞれ重合した高分子混合物であり、且つネットワーク構造を有する、請求項1又は2に記載の電池。

【請求項7】 複合正極(A)及び／又は複合負極(D)及び／又は電解質(C)が、少なくとも100kVの加速電圧の電子線を照射によって形成されたものである、請求項1又は3に記載の電池。

【請求項8】 イオン伝導性高分子化合物が、イオン性化合物を溶解し得る物質を含有する、請求項1又は2に記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、周囲温度下で作動する電池に関するものであり、更に詳しくは、電解質及び正極、負極の改良、並びにその製造方法の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】最近の電子機器のマイクロエレクトロニクス化によって、電子機器のメモリーバックアップ用電源に用いられる電池は、電子機器内に収納されたり、エレクトロニクス素子や回路と一体化されている。その結果、そのような電池の小型化、軽量化、薄形化が要望され、更には、高エネルギー密度を有する電池が要望されている。そこで、従来用いられてきた鉛電池やニッケル-カドミウム電池に代わる電池として、更に小型軽量化が可能な非水電解液を用いた電池が注目されている。しかしながら、この電池は、電極活物質のサイクル特性や自己放電特性等の実用物性を満たすものではないので、それらを向上させるために現在でも多くの研究機関で検討されている。

【0003】本発明者らは、より小型軽量で高エネルギー密度を有する電池について検討した。しかしながら、そのような電池を二次電池として使用する場合には、リチウムのデンドライトが生成したり、界面が不動態化するという問題が原因で、金属リチウムの使用が制限されるという問題が生じた。そのため、リチウム-アルミニウム、リチウム-鉛、リチウム-錫合金に代表されるリチウム金属含有合金の研究が盛んに行われている。リチウム-アルミニウム合金に代表されるように、これらの合金は強度が低いので、充放電の繰り返しによって電極が割れたり、微細化することから、電池のサイクル特性は向上しない。

【0004】また、リチウムデンドライトの生成を抑制する他の方法として、電解質塩の選択やセパレータの改善などの検討が試みられている。このうち、セパレータに関しては、従来からセパレータとして使用されているポリプロピレン製不織布やガラス繊維製不織布等を積層することによって、リチウムデンドライト生成の抑制が試みられているが、本質的な解決には至っていない。

【0005】従って、上記電極活物質として、層状化合物のインターカレーション、又はドーピング現象を利用したものについて特に研究されている。これらは、電池の充電・放電における電気化学反応の際に、理論的には複雑な化学反応を起こさないことから、極めて優れた充放電サイクル性能が期待される。

【0006】また、電極活物質のサイクル特性や自己放電特性等の問題点を解決するために、炭素質材料を電極活物質として用いることも検討されている。炭素質材料の特徴は、高いドープ容量、低い自己放電率、優れたサイクル特性等であり、最も特筆すべき特徴は、金属リチウムに極めて近い卑電位を有することである。

【0007】一方、従来、電気化学反応を利用した電池

や電池以外の電気化学デバイス、即ち電気二重層キャパシタ、エレクトロクロミック素子等の電解質としては、一般的に、液体電解質、特に有機電解液にイオン性化合物を溶解したものが用いられてきた。この液体電解質は、部品外部への液漏れ、電極物質の溶出、揮発等が発生し易いので、長期信頼性等の問題や、封口工程での電解液の飛散等が問題となっていた。

【0008】そのため、これら耐漏液性、長期保存性を向上させるために、高いイオン伝導性を有するイオン伝導性高分子化合物が検討され、上記の問題を解決する手段の一つとして、更に研究が進められている。

【0009】現在研究が進められているイオン伝導性高分子化合物は、エチレンオキシドを基本単位とするホモポリマー又はコポリマーの直鎖状高分子、網状架橋高分子、又は樹型高分子等である。低温でのイオン伝導度を上げることを目的として、網状架橋高分子又は樹型高分子にして結晶化を防ぐことが提案され、そして実施されている。特に、網状架橋高分子を用いたイオン伝導性高分子化合物は、機械的強度が大であり、且つ低温でのイオン伝導度が良好であるので、有用である。

【0010】従来、エチレンオキシドを基本単位とするホモポリマー又はコポリマーを架橋する方法として、ウレタン架橋、エステル架橋、又はアクリル酸エステル若しくはメタクリル酸エステルのラジカル重合等による架橋が行われていた。しかしながら、これらの架橋方法は、ウレタン結合やエステル結合を有するので、化学的安定性及び電気化学的安定性に問題があった。特に、ウレタン結合を有するイオン伝導性高分子化合物において負極にリチウム金属を使用した場合には、該高分子化合物がリチウムと反応し易く、また、金属リチウム電位基準における電位安定性に乏しい。更に、上記イオン伝導性高分子化合物を用いてリチウム一次電池を作製した場合には、高温長期保存後（例えば60℃、3カ月保存後）の電池容量低下が著しい（初期放電容量の約50%）という結果が得られた。

【0011】また、上記イオン伝導性高分子化合物を電気化学デバイスの電解質に応用する際には、内部抵抗を低くするために、電解質の薄膜化が必要である。イオン伝導性高分子化合物では、均一な薄膜を任意の形状に容易に加工することが可能である。そのような方法には、例えば、イ）イオン伝導性高分子化合物の溶液をキャストして溶媒を蒸発・除去する方法、ロ）重合性重合性モノマー若しくはマクロマーを基板上に塗布して加熱重合する方法、又はハ）活性光線の照射により硬化させる方法がある。これらの方法のうち、加熱重合方法は簡便に行えるので、従来から主として多く用いられてきた方法である。しかしながら、加熱重合方法は、加熱重合時間が非常に長くなり製造速度を向上せしめることが困難なこと、加熱炉中において温度勾配が生じ易いこと、不活性ガス雰囲気中で加熱するので加熱炉及び付帯設備が大

型になること、等の問題があった。

【0012】更に、加熱重合による硬化方法では、上記の問題に加え、イオン伝導性高分子化合物組成液中に重合禁止剤の偏りが生じるので、架橋ネットワークが不規則な構造となる等の問題があった。この問題は、上述の製造速度や設備等の問題にもまして大きな問題となっていた。

【0013】一方、活性光線として紫外線を用いて硬化させる方法においては、紫外線照射ランプを増設することによって硬化時間が短縮できるので、加熱重合方法に比して優れているものの、不活性ガス雰囲気区域を大型化する必要があるという問題や、紫外線照射ランプから発せられる熱の問題が深刻なものとなっていた。その結果、紫外線照射設備に加えて、その付帯設備の大型化が問題となっていた。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】そこで、上記の従来技術の問題点に鑑み、本発明は、電池特性の向上、高性能電極の作製を目指し、イオン伝導性高分子化合物を用いた電池において、非常に高い作業性を有し、更に外部への液漏れの心配がなく、長期信頼性及び安全性の高い電池を提供することを目的とする。

【0015】また、本発明は、高性能、高エネルギー密度を有する、小型・軽量の電池を提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決すべく、本発明の電池は、以下の（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ）；

イ）少なくとも１種のイオン性化合物が溶解している高分子物質からなるイオン伝導性高分子化合物であって、該高分子化合物がポリエーテル構造を有し且つ少なくともイオン伝導性を有しているものと、電気化学的活性物質とから成る複合正極（Ａ）；

ロ）負極（Ｂ）；及び、

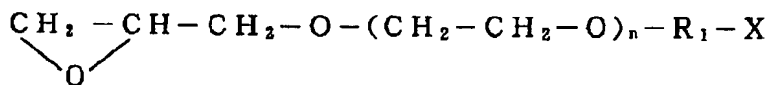
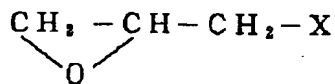
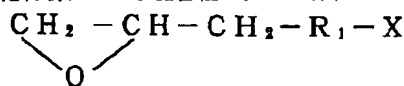
ハ）少なくとも１種のイオン性化合物が溶解している高分子物質から成るイオン伝導性高分子化合物であって、該高分子化合物がポリエーテル構造を有し且つイオン伝導性を有しているものから成る電解質（Ｃ）；から成る電池であって、複合正極（Ａ）及び／又は電解質（Ｃ）を構成する高分子物質が、電離性放射線の照射によって形成されたものである。

【0017】本発明の電池に用いられる負極は、一般にアルカリ金属である。アルカリ金属として好ましいものはリチウム金属である。しかしながら、本発明の電池においては、更に好ましくは、負極（Ｂ）は、少なくとも１種のイオン性化合物が溶解している高分子化合物から成るイオン伝導性高分子化合物であって、該高分子物質がポリエーテル構造を有し且つ少なくともイオン伝導性を有しているものと、電気化学的活性物質とから成る複合負極（Ｄ）である。該複合負極（Ｄ）を構成する高分

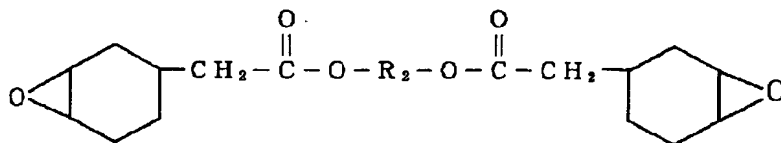
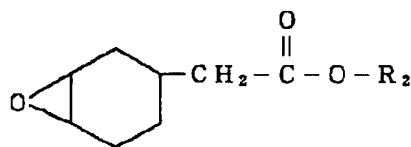
子物質は、好ましくは電離性放射線の照射によって形成されたものである。

【0018】本発明の電池においては、複合正極(A)を構成する高分子物質、複合負極(D)を構成する高分子物質、及び電解質(C)を構成する高分子物質は、同種のものでもよく、又は異種のものでもよい。つまり、これら三つの部材を構成する高分子物質は、全て同一の物質であってもよく、二つの部材を構成する高分子物質が同一で、他の一つの部材を構成する高分子物質が異なっているてもよく、又は三つの部材を構成する高分子物質がそれぞれ異なっているてもよい。本発明の電池においては、好ましくはこれら三つの部材を構成する高分子物質は、全て同一の物質である。

【0019】本発明において用いられる高分子物質は、ポリエーテル構造を有し、且つ少なくともイオン伝導性を有している。そのような高分子物質の原料として使用される一般的な有機化合物、つまり重合性モノマーは、*



(但し、nは0~10の整数、R₁は炭素数1~20のアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアルキルアリール基を表し、Xはハロゲン元素を表す)を挙げるこ※



(但し、R₂は炭素数1~20のアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアルキルアリール基を表す)を用いることも可能である。

【0023】前述のように、活性水素含有化合物とグリシジルエーテル類とを反応させて得られたエポキシ基を有する重合性モノマーとしては、例えば；ビスフェノール-A型、ビスフェノール-S型、ビスフェノール-F

* 活性水素含有化合物とグリシジルエーテル類とを反応させて得たポリエーテルである。

【0020】該活性水素含有化合物としては、例えば、メタノール、エタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ポリグリセリン等の多価アルコール；ブチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレントトラミン等のアミン化合物；ビスフェノール-A、ビスフェノール-S、ビスフェノール-F、ハイドロキノン等のフェノール性活性水素化合物；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等の1分子中に異種の活性水素含有基を有する化合物等を挙げることができる。

【0021】一方、該活性水素含有化合物と反応させるグリシジルエーテル類としては、例えば、下記式で示される

※とができる。

【0022】また上記のグリシジルエーテル類に加え、下記式に代表される脂環式エポキシ化合物；

型、モノグリシジルエーテル又はジグリシジルエーテル；1つ又は2つ以上の脂環式エポキシ基を有するビスフェノール-A型、ビスフェノール-S型又はビスフェノール-F型有機化合物；ノボラック型モノグリシジルエーテル又はジグリシジルエーテル；1つ又は2つ以上の脂環式エポキシ基を有するノボラック型有機化合物；等が挙げられるが、本発明ではこれらの物質には限定さ

れない。該重合性モノマーは、単独で用いてもよく、また2種以上の混合物として用いてもよい。

【0024】好ましくは、高分子物質は、エポキシ基を有する重合性モノマー中のエポキシ基がカチオン開環重合して形成されたものである。このため、イオン伝導性に優れ且つ化学的、電気化学的に安定な高分子物質を提供することが可能となる。更に好ましくは、該高分子物質は、2個以上のエポキシ基を有する重合性モノマーが重合したものであり且つネットワーク構造を有している。かかる重合は、カチオン開環重合でもよい。また、好ましくは、該高分子物質は、1個のエポキシ基を有する重合性モノマーと2個以上のエポキシ基を有する重合性モノマーがそれぞれ重合した高分子混合物であり、且つネットワーク構造を有している。かかる重合は、カチオン開環重合でもよい。かかる高分子物質からイオン伝導性化合物は、イオン伝導性に優れ、且つ化学的・電気化学的に安定なものである。

【0025】カチオン開環重合の際に用いられる重合開始剤としては、

イ) ヨードニウム塩 (Ar_2IPF_6 ; Ar はアリール基を示す) ;

ロ) 該ヨードニウム塩のカチオン部が、 Ar_2N^+ 、 Ar_2S^+ 、 Ar_2SArAr^+ 、 $Ar_2SArSArSAr_2^+$ 等で置換されたもの ;

ハ) 該ヨードニウム塩のアニオン部が、六フッ化亜砒酸イオン、過塩素酸イオン、三フッ化メタンスルホン酸イオン、四フッ化硼酸イオン等で置換されたもの ;

ニ) 上記ロ) とハ) の任意の組み合わせ ; 等があるが、これらに限定されるものではない。

【0026】次に、このようにして得られた高分子物質にイオン性化合物を含有せしめてイオン伝導性高分子化合物を作製する。本発明においては、複合正極(A)を構成する高分子物質に含有せしめるイオン性化合物、複合負極(D)を構成する高分子物質に含有せしめるイオン性化合物、及び電解質(C)を構成する高分子物質に含有せしめるイオン性化合物は、同種のものでよく、又は異種のものでよい。つまり、これら三つの部材に含有せしめるイオン性化合物は、全て同一の物質であってもよく、二つの部材に含有せしめるイオン性化合物が同一で、他の一つの部材に含有せしめるイオン性化合物が異なってもよく、又は三つの部材に含有せしめるイオン性化合物がそれぞれ異なってもよい。本発明の電池においては、好ましくはこれら三つの部材に含有せしめるイオン性化合物は、全て同一の物質である。

【0027】イオン性化合物として本発明において有用なものは、

イ) リチウム、ナトリウム又はカリウムのうちの一種を含む無機イオン塩、例えば、過塩素酸リチウム、チオシアン酸リチウム、四フッ化硼酸リチウム、六フッ化亜砒

酸リチウム、六フッ化リン酸リチウム、三フッ化メタンスルホン酸リチウム、三フッ化酢酸リチウム、沃化ナトリウム、チオシアン酸ナトリウム、臭化ナトリウム、チオシアン酸カリウム等 ;

ロ) 四級アンモニウム塩、例えば、四フッ化硼酸テトラメチルアンモニウム、臭化テトラメチルアンモニウム、過塩素酸テトラエチルアンモニウム、沃化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラプロピルアンモニウム、過塩素酸テトラn-ブチルアンモニウム、沃化テトラn-ブチルアンモニウム、マレイン酸テトラエチルアンモニウム、安息香酸テトラエチルアンモニウム、フタル酸テトラエチルアンモニウム等 ; 又は

ハ) 有機イオン塩、例えば、ステアリルスルホン酸リチウム、オクチルスルホン酸ナトリウム、ドデシルスルホン酸リチウム等 ; がある。本発明においては、これらのイオン性化合物は2種以上を併用してもよい。

【0028】イオン性化合物の高分子物質への配合割合は、目的に応じて適宜調整し得る。イオン性化合物の配合割合が高すぎると、過剰のイオン性化合物、例えば無機イオン塩が解離せず、高分子物質中に単に混在するのみとなり、イオン伝導度を逆に低下させる結果となってしまう。また、イオン性化合物の高分子物質への配合割合は、電極活物質の種類によっても適当な配合割合が異なる。例えば、層状化合物のインターカレーションを利用した電池においては、電解質の伝導度が最大となる付近の配合割合が好ましい。一方、ドーピング現象を利用する導電性高分子を電極活物質として使用する電池においては、電解質中のイオン濃度が充放電による変化に対応し得る必要がある。

【0029】イオン性化合物の高分子物質への含有方法については、特に制限はなく、公知のいかなる方法をも使用し得る。例えば、イオン性化合物をメチルエチルケトンやテトラヒドロフラン等の有機溶剤に溶解して、高分子物質にこれを含浸せしめて、該高分子物質中に均一に混合せしめた後、有機溶剤を真空減圧によって除去する方法がある。また、重合性モノマーとイオン性化合物とを混合した後に該重合性モノマーを重合(好ましくは、カチオン開環重合)せしめる方法もある。

【0030】本発明では、イオン伝導性高分子化合物中に、該イオン伝導性高分子化合物に含まれるイオン性化合物を溶解し得る物質を含ませてもよい。かかる物質を含ませることによって、イオン伝導性高分子化合物の基本骨格を変えることなく、伝導度を著しく向上せしめ得る。

【0031】かかるイオン性化合物を溶解し得る物質としては、

イ) 環状炭酸エステル、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート等、

ロ) 環状エステル、例えば、γ-ブチロラクトン等

ハ) エーテル類、例えば、テトラヒドロフラン又はその

誘導体、1, 3-ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタン、メチルジグリム等

ニ) ニトリル類、例えばアセトニトリル、ベンゾニトリル等

ホ) ジオキソラン又はその誘導体、スルホラン又はその誘導体等

があるが、これらに限定されるものではない。これらの物質は、単独で又は二種以上の混合物として用いることができる。また、これらの物質の高分子物質の配合割合及び配合方法は、目的等に応じて適宜選択し得る。

【0032】本発明の複合正極(A)に使用し得る正極活物質としては、以下の電池電極材料が挙げられる：

イ) I族金属化合物、例えば、酸化第一銅、酸化第二銅、酸化銀、硫化銅、硫酸銅等；

ロ) V族金属化合物、例えば、五酸化ニバナジウム、 V_2O_5 、 VO_2 、五酸化二ニオブ、三酸化ビスマス、三酸化ニアンチモン等；

ハ) VI族化合物、例えば、三酸化クロム、三酸化ニクロム、三酸化モリブデン、二硫化モリブデン、三酸化タングステン、二酸化セレン等；

ニ) VIII族金属化合物、例えば、一酸化鉄、三酸化二鉄、四酸化三鉄、三酸化ニッケル、一酸化ニッケル、一酸化コバルト、三酸化コバルト等；

ホ) 一般式 $LiMX_n$ 又は $LiMNX_2$ (M、NはI~VIII属の金属；Xは酸素、硫黄等のカルコゲンを示す)で表される金属化合物、例えば、リチウム-コバルト系複合酸化物、リチウム-マンガン系複合酸化物等；

ヘ) 導電性高分子化合物、例えば、ポリピロール、ポリアニリン、ポリパラフェニレン、ポリアセチレン、ポリアセン系材料等；

ト) 擬グラファイト構造炭素質材料；があるが、これらに限定されるものではない。

【0033】一方、本発明の複合負極(D)に使用し得る負極活物質としては、以下の電池電極材料が挙げられる：

イ) カーボン等の炭素質材料、例えば、炭素質材料が、X線回折による分析の結果、

・格子面間隔(d002) 3.35~3.40
オングストローム

・a軸方向の結晶子の大きさ L_a 200オングストローム以上

・c軸方向の結晶子の大きさ L_c 200オングストローム以上

・真密度 2.00~2.25
 g/cm^3

であるもの、又は異方性のピッチを2000℃以上の温度で焼成した炭素粉末(平均粒子径15μm以下)若しくは炭素粉末等；

ロ) リチウム金属等；

ハ) リチウム合金、例えば、リチウム-アルミニウム、

リチウム-鉛、リチウム-錫、リチウム-アルミニウム-錫、リチウム-ガリウム、ウッド合金等；があるが、これらに限定されるものではなく、或いは、上記正極活物質として使用するものを負極活物質としても使用し得る。

【0034】本発明の複合正極(A)及び複合負極(D)の作製方法は、公知の如何なる方法をも使用し得る。好ましい作製方法としては、集電板の表面に複合正極(A)又は複合負極(D)を構成する組成液を塗布し、その後電離性放射線によって重合、硬化せしめる。かかる塗布方法については、例えば、アプリケータロール等のローラコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード法、スピコーティング、バーコーダー等の手段を用いて均一な厚みに塗布することが望ましいが、これらの方法に限定されるものではない。なお、これらの手段を用いた場合には、電解質層及び集電体と接触する電気化学的活物質の実表面積を増加させることが可能となる。

【0035】この場合には、必要に応じて、グラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック等のカーボン(ここでいうカーボンとは、上述の負極活物質として用い得るカーボンとは全く異なる特性を有するものである。)、金属粉末、及び導電性金属酸化物等の導電性材料を複合正極及び/又は複合負極内に混合して、電子伝導性の向上を図り得る。また、本発明の複合正極及び複合負極を作製する場合には、均一な混合分散系を得るために、数種の分散剤と分散媒とを分散系に添加し得る。更に、必要に応じて、増粘剤、増量剤、粘着補助剤等を適宜分散系に添加することも可能である。

【0036】本発明の電池においては、電解質は、上記イオン伝導性高分子化合物を単独でシート状にして複合正極(A)と負極(B)若しくは複合負極(D)との間に配置するか、或いは、複合正極(A)表面又は負極(B)表面若しくは複合負極(D)表面上記イオン伝導性高分子化合物組成液を塗布して硬化せしめる。

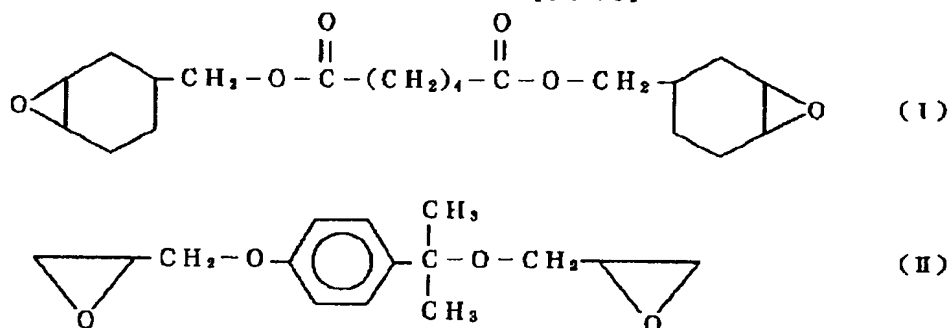
【0037】本発明のイオン伝導性高分子化合物の塗布方法は、均一に塗布し得る方法であれば、公知のいかなる方法をも使用し得る。そのような方法には、アプリケータロール等のローラコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード法、スピコーティング、バーコーダー等があるが、これらに限定されるものではない。

【0038】本発明においては、正極集電板としては、アルミニウム、ステンレス、チタン、銅等の材質が好ましい。一方、負極集電板としては、ステンレス、鉄、ニッケル、銅等の材質が好ましい。しかしながら、本発明においては、集電板の材質は上記の物質に限定されるものではない。

【0039】本発明においては、高分子物質は、好ましくは、電離性放射線の照射によって形成されたものであ

る。これらの部材を電離性放射線の照射によって形成することによって、これらの部材を低温で且つ短時間で作製することが可能となる。その結果、従来用いられてきた熱的方法や紫外線照射による方法と比較して、作業性が格段に向上し、品質の均一性を図ることが可能となった。更に、電離性放射線の照射によって該高分子物質を形成することによって、該高分子物質の架橋度を容易にコントロールし得るので、電気化学的に最適な電極や電解質を作製することが可能である。

【0040】本発明において用いられる電離性放射線には、 γ 線、X線、電子線、中性子線等がある。重合性モノマー架橋して高分子化合物を形成する際に、これらの電離性放射線を用いる方法は、非常に効率的である。本発明においては、複合正極(A)を構成する高分子物質、複合負極(D)を構成する高分子物質、及び電解質(C)を構成する高分子物質のいずれをも、電離性放射線を用いて形成してもよく、又はこれら三つの部材を構成する高分子物質のうちのいずれか1種若しくは2種を、熱的方法又は可視光若しくは紫外線の照射によって形成してもよい。



乾燥不活性ガス雰囲気中にて、混合物(a)及び(b)を、10:3の重量比率で混合し、混合物(c)を得た。

【0046】アルミニウムからなる正極集電板の表面に導電性カーボン被膜を形成した集電体の上に、混合物(c)をキャストした。その後、乾燥不活性ガス雰囲気中にて、混合物(c)に電子線を照射して、これを硬化させた。電子線の加速電圧は、250kVであり、そして、電子線量は12Mradであった。ステンレス集電体上に形成した複合正極電極(A)の皮膜の厚さは、60 μ mであった。

【0047】2) 次に、複合負極(D)を以下の手順に従って作製した。電池の負極活物質としてのカーボン粉末と、上記重合性モノマーI及びIIの混合物10重量部とを混合して、混合物(d)を得た。重合性モノマーI及びIIの混合重量比率は、上記と同様である。

【0048】一方、四フッ化硼酸リチウム1重量部、1,2-ジメトキシエタン10重量部、及び γ -ブチロラクトン10重量部を混合して、混合物(e)を得た。

*【0041】電離性放射線として電子線を用いる場合には、少なくとも100kVの加速電圧で電子線を照射する。

【0042】以下、本発明の詳細について、実施例により説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

【0043】

【実施例1】

1) 複合正極(A)を以下の手順に従って作製した。電池の正極活物質としてのLiCoO₂と、導電剤としてのアセチレンブラックとを85:15の重量比率で混合し、混合物(a)を得た。

【0044】一方、下記に示した重合性モノマーI及びIIとの混合物10重量部に、四フッ化硼酸リチウム1重量部、ヨードニウム塩(C₆H₅)₂IPF₆0.05重量部、1,2-ジメトキシエタン10重量部、及び γ -ブチロラクトン10重量部を混合して、混合物(b)を得た。ここで、重合性モノマーI及びIIは、I:II=1:2の重量比率で混合した。

【0045】

【0049】乾燥不活性ガス雰囲気中にて、混合物(d)及び(e)を、7:3の重量比率で混合し、混合物(f)を得た。

【0050】ステンレス鋼からなる負極集電板の表面に導電性カーボン被膜を形成した集電体の上に、混合物(f)をキャストした。その後、乾燥不活性ガス雰囲気中にて、混合物(f)に電子線を照射して、これを硬化させた。電子線の加速電圧は、250kVであり、そして、電子線量は15Mradであった。その結果、ステンレス集電体上に形成した複合負極電極(D)の皮膜の厚さは、30 μ mであった。

【0051】次に、以下の手順により、上記複合負極電極(D)上に、電解質層(C)を形成した。上記重合性モノマーI及びIIの混合物30重量部、四フッ化硼酸リチウム6重量部、1,2-ジメトキシエタン32重量部、及び γ -ブチロラクトン32重量部を混合して、混合物(g)を得た。重合性モノマーI及びIIの混合重量比率は、上記と同様である。

【0052】混合物(g)を上記複合負極電極(D)上

にキャストし、乾燥不活性ガス雰囲気中にて、混合物(g)に電子線を照射して、これを硬化させた。電子線の加速電圧は、250kVであり、そして、電子線量は8Mradであった。その結果得られた電解質層(C)の厚さは、25μmであった。

【0053】3) 上記2)で得られた電解質(C)/複合負極(D)/負極集電体と、上記1)で得られた複合正極(A)/正極集電体とを接触させることにより、シート状電池を組み立てた。本発明のシート状電池の電極面積は、作製工程によって種々変更することが可能であるが、本実施例では、その電極面積を100cm²とした。

【0054】図1は、本発明のシート状電池の別態様を表す断面図である。図1において、1はアルミニウムからなる正極集電板を表し、2は複合正極(A)を表す。正極には、正極活物質としてLiCoO₂を、導電剤としてアセチレンブラックを用いた。そして、結着剤として重合性モノマーI及びIIの混合物、四フッ化硼酸リチウム、1,2-ジメトキシエタン及びγ-ブチロラクトンから成る混合物(h)を用いた。また、3は本発明のイオン伝導性高分子化合物からなる電解質層(C)である。4は、複合負極(D)であり、負極活物質としてカーボン粉末を、結着剤として上記重合性モノマーを用いた。そして、5はステンレス鋼から成る負極集電板であり、この負極集電板は外装も兼ねている。6は変性ポリプロピレンから成る封口材である。

【0055】

【比較例1】複合正極、複合負極、及び電解質層から成るシート状電池を以下の手順で作製した。

【0056】1) 複合正極を以下の手順に従って作製した。電池の正極活物質としてのLiCoO₂と、導電剤としてのアセチレンブラックを85:15の重量比率で混合し、混合物(a')を得た。

【0057】一方、ポリエチレングリコールジアクリレート(分子量:5000)とポリエチレングリコールモノアクリレート(分子量:400)との混合物10重量部に、四フッ化硼酸リチウム1重量部、1,2-ジメトキシエタン10重量部、及びγ-ブチロラクトン10重量部を混合して、混合物(b')を得た。ここで、ポリエチレングリコールジアクリレートとポリエチレングリコールモノアクリレートは、6:4の重量比率で混合した。

【0058】乾燥不活性ガス雰囲気中にて、混合物(a')及び(b')を、10:3の重量比率で混合し、混合物(c')を得た。

【0059】アルミニウムからなる正極集電板の表面に導電性カーボン被膜を形成した集電体の上に、混合物(c')をキャストした。その後、乾燥不活性ガス雰囲気中にて、混合物(c')に電子線を照射して、これを硬化させた。電子線の加速電圧は、250kVであり、

そして、電子線量は12Mradであった。ステンレス集電体上に形成した複合正極電極の皮膜の厚さは、60μmであった。

【0060】2) 次に、複合負極を以下の手順に従って作製した。電池の負極活物質としてのカーボン粉末と、上記ポリエチレングリコールジアクリレート及びポリエチレングリコールモノアクリレートの混合物10重量部とを混合して、混合物(d')を得た。ポリエチレングリコールジアクリレートとポリエチレングリコールモノアクリレートとの混合重量比率は、上記と同様である。

【0061】一方、四フッ化硼酸リチウム1重量部、1,2-ジメトキシエタン10重量部、及びγ-ブチロラクトン10重量部を混合して、混合物(e')を得た。

【0062】乾燥不活性ガス雰囲気中にて、混合物(d')及び(e')を、7:3の重量比率で混合し、混合物(f')を得た。

【0063】ステンレス鋼からなる負極集電板の表面に導電性カーボン被膜を形成した集電体の上に、混合物(f')をキャストした。その後、乾燥不活性ガス雰囲気中にて、混合物(f')に電子線を照射して、これを硬化させた。電子線の加速電圧は、250kVであり、そして、電子線量は10Mradであった。その結果、ステンレス集電体上に形成した複合負極電極の皮膜の厚さは、30μmであった。

【0064】次に、以下の手順により、上記複合負極電極上に、電解質層を形成した。上記ポリエチレングリコールジアクリレート及びポリエチレングリコールモノアクリレートの混合物30重量部、四フッ化硼酸リチウム6重量部、1,2-ジメトキシエタン32重量部、及びγ-ブチロラクトン32重量部を混合して、混合物(g')を得た。ポリエチレングリコールジアクリレートとポリエチレングリコールモノアクリレートとの混合重量比率は、上記と同様である。

【0065】混合物(g')を上記複合負極電極上にキャストし、乾燥不活性ガス雰囲気中にて、混合物(g')に電子線を照射して、これを硬化させた。電子線の加速電圧は、250kVであり、そして、電子線量は8Mradであった。その結果得られた電解質層の厚さは、25μmであった。

【0066】3) 上記2)で得られた電解質/複合負極/負極集電体と、上記1)で得られた複合正極/正極集電体とを接触させることにより、シート状電池を組み立てた。電極面積は、100cm²であった。

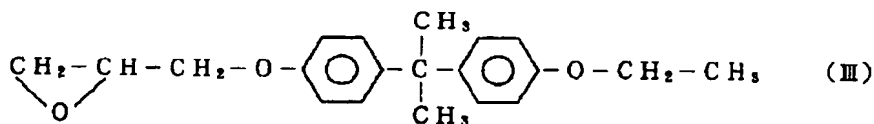
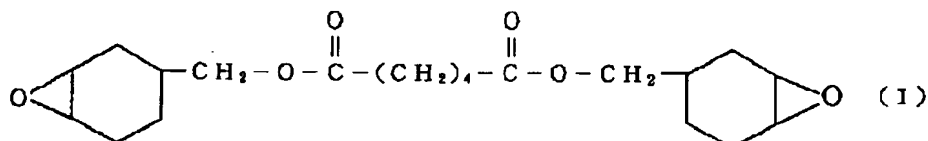
【0067】

【充放電サイクル特性】上記実施例1及び比較例1のシート状電池を用いて、25℃で、50μA/cm²定電流の充放電サイクル試験を行った。試験条件は、充電終止電圧4.1V、放電終止電圧2.7Vであった。この

結果を、図2に充放電サイクル数と電池容量との関係として表した。図2から明らかなように、本発明のシート状電池は比較例とシート状電池と比較して、充放電を繰り返しても電池容量が低下せず、優れた充放電サイクル特性を示した。

【0068】

【実施例2】



ステンレス集電体上に形成した複合正極皮膜の厚みは60μmであった。

【0070】2) 次に、複合負極(D)を以下の手順に従って作製した。電池の負極活物質としてカーボン粉末を用い、1)と同様の重合性モノマーを用いた他は実施例1と同様であった。ステンレス集電体上に形成した複合負極(D)の厚みは30μmであった。

【0071】次に、以下の手順により、上記複合負極(D)上に、電解質層(C)を形成した。上記重合性モノマーI及びIIIの混合物30重量部、四フッ化硼酸リチウム6重量部、1,2-ジメトキシエタン32重量部、及びγ-ブチロラクトン32重量部を混合したものを、上記複合負極(D)上にキャストし、乾燥不活性ガス雰囲気中にて、電子線を照射して、これを硬化させた。電子線の加速電圧は250kVであり、そして、電子線量は8Mradであった。その結果得られた電解質層(C)の厚みは、25μmであった。

【0072】3) 2)で得られた電解質(C)／複合負極(D)／負極集電体と、上記1)で得られた複合正極(A)／正極集電体とを接触させることにより、本発明のシート状電池を作製した。

【0073】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、少なくとも一種のイオン性化合物が溶解している高分子物質から成るイオン伝導性高分子化合物、及び電気化学的正極活物質から成る複合電極(A)：負極(B)：並びに、

*1) 複合正極(A)を以下の手順に従って作製した。電池の正極活物質としてLiCoO₂を、導電剤としてアセチレンブラックを用い、下記に示した重合性モノマーの混合物を用いた他は、実施例1と同様であった。ここで、重合性モノマーI及びIIIは、I：III=1：2の重量比率で混合した。

【0069】

少なくとも一種のイオン性化合物が溶解している高分子物質から成るイオン伝導性から成る電解質(C)を、電離性放射線の照射によって形成することにより、低温で短時間で処理することが可能となり、従来の熱的方法と比較して作業性が格段に向上すると共に、品質の均一性を図ることが可能となった。

【0074】更に、上記イオン伝導性高分子化合物は、エポキシ基を有する重合性モノマーのエポキシ基がカチオン開環重合した高分子物質から構成されるため、イオン伝導性に優れ、且つ化学的・電気化学的に安定なイオン伝導性化合物を提供することが可能となり、従って、高い信頼性を有する電池を提供することが可能となった。

【図面の簡単な説明】

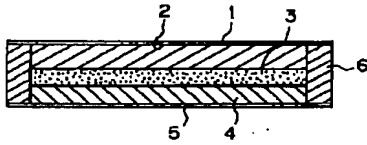
【図1】本発明のシート状電池の断面図である。

【図2】実施例1のシート状電池及び比較例1のシート状電池の、充放電サイクル数と電池容量との関係を表した図である。

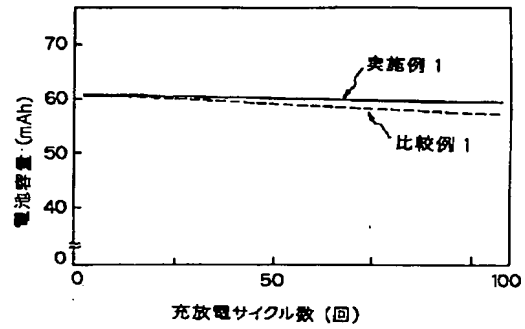
【符号の説明】

- 1 正極集電体
- 2 複合正極
- 3 電解質
- 4 複合負極
- 5 負極集電体
- 6 封口材

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 武田 一成
大阪府高槻市城西町6番6号 湯浅電池株
式会社内

(72)発明者 井土 秀一
大阪府高槻市城西町6番6号 湯浅電池株
式会社内